

Н. И. ПЕЧУРОВА, академик Викт. И. СНИЦЫН, Н. Г. БОГДАНОВИЧ,
Л. И. МАРТЫНЕНКО

СТАБИЛИЗАЦИЯ $Mn(III)$ КОМПЛЕКСОНАМИ

Целью настоящей работы была проверка возможности стабилизации $Mn(III)$ сильными комплексообразующими агентами — комплексонами. Изучалось поведение $Mn(III)$ в водных растворах нитрилотриуксусной (НТК, H_3X), этилендиаминтетрауксусной (ЭДТК, H_4A) и диэтилентриаминпентауксусной (ДТПК, H_5L) кислот. В литературе практически отсутствуют сведения о взаимодействии $Mn(III)$ с этими реагентами. Исключение составляют работы (1-3), в которых описано получение и некоторые свойства комплексных соединений $Mn(III)$ с ЭДТК, транс-1,2-диаминциклогексантирауксусной и гидроксипентилэтилендиаминтетрауксусной кислотами. Однако все определения, в том числе констант устойчивости, в работах (1-3) проводились без учета окислительно-восстановительного взаимодействия $Mn(III)$ с комплексонами, что сильно снижает ценность указанных исследований.

Нами было найдено (4), что $Mn(III)$ образует с НТК, ЭДТК и ДТПК средние монокомплексонаты. Ниже приведены значения их констант устойчивости, рассчитанные с учетом окислительно-восстановительного взаимодействия $Mn(III)$ и комплексонов по методике (4) ($\mu = 1,0$ ($NaClO_4$), $20^\circ C$, $[Mn^{3+}] = 2 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-3} M$).

Комплексонат $Mn(III)$	MnL^{2-}	MnA^-	MnX
$K_{уст}$	$1,12 \cdot 10^{21}$	$0,97 \cdot 10^{27}$	$0,18 \cdot 10^{21}$

Величины э.д.с. системы $Mn(III)$ — комплексон, определенные в сопоставимых условиях ($[Mn(III)] = 2 \cdot 10^{-3} M$, $\mu = 1,0$ ($NaClO_4$), $[Mn(III)] : [комплексон] = 1 : 1$), также указывают на увеличение степени закомплексованности $Mn(III)$ в ряду НТК — ЭДТК — ДТПК (растет отклонение э.д.с. раствора комплексоната $Mn(III)$ от величины э.д.с., характеризующей раствор $Mn(III)$, не содержащий комплексоната):

Комплексон	ДТПК	ЭДТК	НТК	$MnH_2P_2O_7$
Э. д. с. при pH 1, в	0,720	0,760	0,790	1,085
Э. д. с. при pH 2, в	0,710	0,725	0,735	0,980

Такое же соотношение величин $K_{уст}$ и э.д.с. было найдено ранее для комплексонатов $Ce(IV)$ (5). Однако в отличие от систем с $Ce(IV)$ скорость окисления комплексонов ионом Mn^{3+} не падает с увеличением степени закомплексованности, а увеличивается. Действительно, как следует из рис. 1, скорость окислительно-восстановительного процесса (пропорциональная величина тангенса угла наклона кинетических кривых, построенных в координатах логарифм оптической плотности $Mn(III)$ — время) максимальна для систем с ДТПК и закономерно падает при переходе к ЭДТК и затем к НТК.

Обратная зависимость скорости восстановления $Mn(III)$ комплексонами от устойчивости комплексонатов $Mn(III)$, по сравнению с такой же зависимостью для комплексонатов $Ce(IV)$, можно, на наш взгляд, объяснить только различным типом связи в этих соединениях. На самом деле, если в комплексонатах $Ce(IV)$ осуществляется ионная связь (5), то для комплексонатов $Mn(III)$ важен вклад ковалентной связи в их образование. На

такой характер связи Mn(III) с комплексоном, в частности, указывает наблюдавшееся нами постепенное установление равновесия в системе Mn(III) — НТК, в отличие от мгновенного установления равновесия в системах Ce(IV) — комплексон⁽⁵⁾: оптическая плотность растворов, содержащих Mn(III) и НТК (рис. 2), возрастает в течение определенного про-

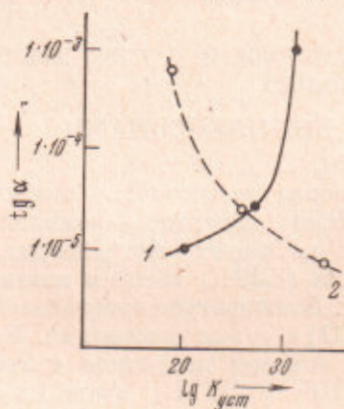


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость скорости восстановления Mn(III) и Ce(IV) комплексоном от $\lg K_{уст}$ комплексонов Mn(III) и Ce(IV). $[Mn] : [комплексон] = 1 : 2$; $\mu = 1,0$, $20^\circ C$, $pH = 2$, $[Mn^{III}] = 2 \cdot 10^{-3} M$, $[Ce^{IV}] = 1 \cdot 10^{-4} M$. 1 — Mn(III), 2 — Ce(IV)

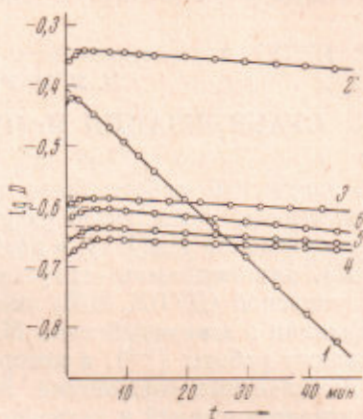


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость оптической плотности от времени для растворов с разными значениями pH в системе Mn^{III} — НТК. $[Mn^{III}] : [НТК] = 1 : 2$; $[Mn^{III}] = 2 \cdot 10^{-3} M$, $\mu = 1,0$ ($NaClO_4$) $l = 1$ см, $\lambda = 480$ мμ. 1 — pH 2, 2 — pH 3, 3 — pH 4, 4 — pH 6, 5 — pH 7, 6 — pH 8

межутка времени и только затем начинает уменьшаться вследствие окислительно-восстановительного взаимодействия Mn(III) с НТК. Скорость образования комплексонов Mn(III) для систем с ЭДТК и ДТПК, по-видимому, должна быть еще ниже, чем для системы с НТК. Однако замедленность установления равновесия комплексообразования не могла быть здесь нами отмечена, так как из-за очень высокой скорости окислительно-восстановительного процесса фактическое равновесие в системе Mn(III) — комплексон Mn(III) — Mn(II) устанавливалось практически мгновенно.

Анализ и.-к. спектров комплексонов Mn(III) подтверждает правильность предположения о ковалентном характере взаимодействия Mn(III) — комплексон. Как видно из табл. 1, спектр поглощения твердого и растворенного в воде этилендиаминтетраацетата Mn(III) характеризуется сдвигом полос поглощения $\nu_s(CO)$, по сравнению со спектром ионного этилендиаминтетраацетата Mn(II), в область более низких частот. Такой же сдвиг испытывает полоса $\nu(CN)$ (твердый комплексонат). Напротив, полосы $\nu_{as}(CO)$ и $\nu(CN)$ сдвинуты в область высоких частот, что также характерно для ковалентных комплексонов⁽⁶⁾.

Вероятно, степень ковалентности связи Mn(III) — комплексон возрастает в том же порядке, в котором увеличивается устойчивость комплексонов, а именно, она растет в ряду НТК — ЭДТК — ДТПК. Действительно, длинноволновой сдвиг в спектрах поглощения указанных комплексонов увеличивается

$\lambda_{max}(MnX) = 480 \text{ мμ} < \lambda_{max}(MnA^-) = 500 \text{ мμ} < \lambda_{max}(MnL^{2-}) = 505 \text{ мμ}$ ⁽⁴⁾.

Можно предполагать, что высокая степень ковалентности комплексонов Mn(III), фиксируемая и.-к. спектроскопией и сказывающаяся на кинетике комплексообразования, выражается в значительном перекрытии орбиталей лигандов со свободными орбиталями Mn(III) и приводит к более тесному контакту комплексообразователя и лиганда, вызывая тем более

Характеристические частоты валентных колебаний (см^{-1}) в и.-к. спектрах поглощения этилендиаминтетраацетатов Mn (III) и Mn (II)

Комплексопат	$\nu(\text{C}-\text{H})$	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$
$\text{K}_2\text{MnA} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	2835, 2865, 2895, 2910, 2945	1600	1340, 1405	1110, 1135
$\text{KMnA} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	2875, 2920, 2930, 2950, 2965	1590, 1680	1340, 1370, 1410, 1450, 1480	1085, 1110, 1135
$\text{K}_2\text{MnA} (\text{p-p D}_2\text{O})$	—	1580	—	—
$\text{KMnA} (\text{p-p D}_2\text{O})$	—	1590, 1650	—	—

Примечания. 1. Одновременное присутствие в и.-к. спектре поглощения $\text{KMnA} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ полос поглощения, характерных для $\text{K}_2\text{MnA} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ объясняется тем, что при выделении из раствора KMnA частично восстанавливается до K_2MnA . 2. Жирным шрифтом выделены частоты, отвечающие наиболее интенсивным компонентам полос поглощения.

быстрое окислительно-восстановительное взаимодействие, чем устойчивее комплексопат. Естественно, что в чисто ионных комплексопатах, к которым относятся комплексопаты $\text{Ce}(\text{IV})$, перекрывание орбиталей отсутствует, поэтому в растворах устойчивых комплексопатов, где практически нет незакомплексованного церия, способного окислить комплексоп, наблюдается полная стабилизация металла в высшей степени окисления.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
23 XI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Y. Yoshino, A. Ouchi et al., *Canad. J. Chem.*, **40**, 773 (1962). ² N. Такака, T. Shirakashi, H. Ogino, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 1515 (1965). ³ R. E. Hamm, M. A. Suwyn, *Inorg. Chem.*, **6**, 139 (1967). ⁴ Н. Г. Богданович, Диссертация, М., 1971. ⁵ Е. А. Малинина, Диссертация, М., 1969. ⁶ А. И. Григорьев, Н. Д. Митрофанова, Л. И. Мартыненко, *ЖНХ*, **10**, 1409 (1965).